

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05299209 A**(43) Date of publication of application: **12.11.93**

(51) Int. Cl.

**H01C 7/10**  
**H01C 17/16**  
**H01C 17/28**  
**H01L 27/06**

(21) Application number: **04124309**(22) Date of filing: **16.04.92**(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD RES DEV  
CORP OF JAPAN YOSHIMURA  
MASAHIRO**(72) Inventor: **KAJIYOSHI KOUJI  
HAMACHI YUKIO  
SAKABE YUKIO  
YOSHIMURA MASAHIRO**(54) **MANUFACTURE OF THIN FILM VARISTOR**

## (57) Abstract

PURPOSE: To obtain a thin film varistor which can be applied easily to a low voltage circuit at low temperature.

CONSTITUTION: A titanium substrate 1, consisting of titanium metal (Ti), is dipped into the treatment aqueous solution of pH 13 containing strontium ions ( $\text{Sr}^{2+}$ ) of 0.1mol/l or more, and after a strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ) thin film 2 has been formed on the surface of the titanium substrate 1 by conducting a hydrothermal treatment on the above-mentioned material at 100°C or higher, a metal film 3 is formed on the strontium titanate thin film 2 as an electrode.



COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-299209

(43) 公開日 平成5年(1993)11月12日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 C 7/10		8935-5E		
17/16		8935-5E		
17/28				
H 0 1 L 27/06		9170-4M	H 0 1 L 27/06	3 1 1 A
			審査請求 未請求 請求項の数4 (全 6 頁)	

(21) 出願番号 特願平4-124309

(22) 出願日 平成4年(1992)4月16日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

東京都千代田区永田町2丁目5番2号

(71) 出願人 592105701

吉村 昌弘

神奈川県横浜市寺尾中1丁目6番12号

(72) 発明者 梶方 浩二

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

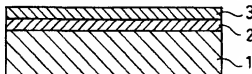
(74) 代理人 弁理士 西澤 均

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜バリスタの製造方法及び薄膜バリスタ

(57) 【要約】

【目的】 低電圧でかつ、簡便に低電圧回路に対応することが可能な薄膜バリスタを製造する。

【構成】 チタン (T1) 金属からなるチタン基板1を0.1mol/l以上のストロンチウムイオン (Sr<sup>2+</sup>) を含むpH1.3以上の処理水溶液に浸漬し、100℃以上の温度で水熱処理することによりチタン基板1の表面にチタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>4</sub>) 薄膜2を形成した後、チタン酸ストロンチウム薄膜2上に電極として金属膜3を形成する。

(2)

特開平5-299209

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン（Ti）金属からなるチタン基板を0.1mol/l以上のストロンチウムイオン（Sr<sup>2+</sup>）を含むpH1.3以上の処理水溶液に浸漬し、100℃以上の温度で水熱処理することにより前記チタン基板の表面にチタン酸ストロンチウム（SrTiO<sub>3</sub>）薄膜を形成した後、前記チタン酸ストロンチウム薄膜上に電極として金属膜を形成することを特徴とする薄膜バリスタの製造方法。

【請求項2】 前記チタン基板を前記処理水溶液に浸漬して水熱処理する工程において、前記処理水溶液中に配設された任意の電極と前記チタン基板の間に通電することにより行う電解処理を前記水熱処理と同時に施すことを特徴とする請求項1記載の薄膜バリスタの製造方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の方法により製造される、チタン基板とチタン酸ストロンチウム薄膜と金属膜とを備えた薄膜バリスタであって、前記チタン基板と前記金属膜を一对の電極とすることを特徴とする薄膜バリスタ。

【請求項4】 請求項1または2記載の方法により製造される、チタン基板とチタン酸ストロンチウム薄膜と金属膜とを備えた薄膜バリスタであって、前記チタン酸ストロンチウム薄膜及び前記チタン基板を介して互に導通する金属膜を一对の電極とすることを特徴とする薄膜バリスタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本願発明は、電子回路における過電圧（サージ）保護装置や駆動回路のスイッチング素子などに使用される薄膜バリスタ及びその製造方法に関する。特に、薄膜バリスタを複雑な工程によらずに製造する方法及びその方法により製造される薄膜バリスタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 印加される電圧が上昇するにたがって急激に抵抗の減少するバリスタ（バリスタダイオード）は、電子機器において発生する各種のサージを吸収するために広く用いられている。このバリスタとしては、酸化亜鉛（ZnO）と微量の酸化ビスマス（Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）などの金属酸化物を1000℃以上で焼結したZnOバリスタや、半導体チタン酸ストロンチウム（SrTiO<sub>3</sub>）の粒界を酸化ナトリウム（Na<sub>2</sub>O）などの金属酸化物を用いて絶縁層としたSrTiO<sub>3</sub>バリスタが広く知られている。

【0003】 しかし、電子機器に多くのICやLSIが使用され、電子回路をサージから保護する必要性が増大するにつれて、低電圧用バリスタへの要求が高まり、小型化や、実装密度の向上などの対応性に優れた薄膜バリスタが検討されるに至っている。

【0004】 このような薄膜バリスタに関する従来技術

2

としては、例えば、特開昭58-86704号公報に開示されているように、ZnOとバリスタとして有効な添加物を含むターゲットを用い、高周波スパッタリング法により基板上にターゲットと同じ組成の薄膜を形成した後、空気中において950℃で熱処理することによりZnO結晶粒子と添加物が偏析した粒界とを形成した薄膜バリスタが提案されている。なお、この薄膜バリスタにおけるバリスタ特性は、ZnO粒界の障壁に起因する非オーム性を利用したものである。

【0005】 また、特開昭58-86702号公報には、ZnO薄膜とBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの金属酸化物とを高周波スパッタリングによって形成した後、空気中において800℃で熱処理した薄膜バリスタが開示されており、この薄膜バリスタは、ヘテロ接合に起因する非オーム性を利用している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記特開昭58-86704号公報に開示されている薄膜バリスタに代表されるタイプの薄膜バリスタは、立上がり電圧が100Vと高く、低電圧回路に利用することが困難であるという問題点がある。これは、この方法で製造されたZnO薄膜の厚さが約0.5μmであるのに対して、ZnO結晶の粒子径が10nm程度と非常に小さいことによるものである。すなわち、立上がり電圧は対向する電極間で直列に接続された粒界の数に比例するため、この場合およそ50個の粒界が直列に接続されることになり、立上がり電圧が高くなるものである。したがって、立上がり電圧を下げて低電圧回路に対応するためには、ZnO薄膜の膜厚を薄くするかまたはZnOの粒子径を大きくすることが必要である。しかし、ZnO薄膜の膜厚を薄くした場合には、（素子）薄膜バリスタの電流耐量の低下が重大な問題となり、また、ZnO結晶の粒子径を大きくした場合には、サージ電流の局所的な集中による素子（薄膜バリスタ）の破壊や劣化を招くという問題点がある。

【0007】 また、特開昭58-86702号公報に開示された薄膜バリスタは、数Vから十数Vの低い立上がり電圧を実現することができるが、ZnO薄膜と金属酸化物薄膜を順次積層するという複数の薄膜形成工程を必要とし、生産効率が悪いという問題点がある。

【0008】 さらに、特開昭58-86704号及び特開昭58-86702号公報に開示された薄膜バリスタはいずれも高温での熱処理を必要とするため、製造工程が複雑になるという問題点がある。

【0009】 本願発明は、上記の問題点を解決するものであり、立上がり電圧が低く、数V程度の低電圧回路に対応することが可能な薄膜バリスタを、低温でかつ、簡便に製造することが可能な薄膜バリスタの製造方法及びこの製造方法を利用して得られる低電圧回路に対応することが可能な薄膜バリスタを提供することを目的とする。

(3)

特開平5-299209

3

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願発明の薄膜バリスタの製造方法は、チタン（Ti）金属からなるチタン基板を、 $0.1\text{ mol/l}$ 以上のストロンチウムイオン（ $\text{Sr}^{2+}$ ）を含むpH13以上の処理水溶液に浸漬し、 $100^\circ\text{C}$ 以上の温度で水熱処理することにより前記チタン基板の表面にチタン酸ストロンチウム（ $\text{SrTiO}_3$ ）薄膜を形成した後、前記チタン酸ストロンチウム薄膜上に電極として金属膜を形成することを特徴とする。

【0011】また、前記チタン基板を前記処理水溶液に浸漬して水熱処理する工程において、前記処理水溶液中に配設された任意の電極と前記チタン基板の間に通電することにより行う電解処理を前記水熱処理と同時に施すことを特徴とする。

【0012】また、上記の方法により製造される本願発明の薄膜バリスタは、チタン基板とチタン酸ストロンチウム薄膜と金属膜とを備えた薄膜バリスタであって、前記チタン基板と前記金属膜を一对の電極とすることを特徴とする。

【0013】また、上記の方法により製造される本願発明の薄膜バリスタは、チタン基板とチタン酸ストロンチウム薄膜と金属膜とを備えた薄膜バリスタであって、前記チタン酸ストロンチウム薄膜及び前記チタン基板を介して互に導通する金属膜を一对の電極とすることを特徴とする。

【0014】

【作用】水熱処理を行うことにより均一な半導体 $\text{SrTiO}_3$ 薄膜をチタン基板上に形成した後、その上に電極として金属膜を形成することにより、特に高温での熱処理などを必要とすることなく簡単に低電圧回路に対応した薄膜バリスタを製造することが可能になる。

【0015】また、本願発明の製造方法により製造された薄膜バリスタにおいては、水熱処理（水熱反応）により形成された半導体 $\text{SrTiO}_3$ 薄膜を構成する $\text{SrTiO}_3$ 粒子の粒界に生じるポテンシャル障壁と、半導体 $\text{SrTiO}_3$ 薄膜とチタン基板（電極）及び金属膜（電極）の接合面に生じるショットキー障壁との両方に起因するバリスタ特性を利用することにより、バリスタ特性の立上りが電圧を下げる事が可能になる。

【0016】

【実施例】以下に、本願発明の実施例を示して発明の特徴をさらに詳しく説明する。

【0017】また、厚さ約0.5mmのチタン（Ti）金属板を $20\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ に切断した後、その表面を鏡面に研磨し、アセトン及び酸で十分に洗浄してチタン基板を作成した。次に、 $0.5\text{ mol/l}$ の濃度の硝酸ストロンチウム（ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ）水溶液に $\text{NaOH}$ 水溶液を添加してpHを14.5に調整することにより処理水溶液を調製した。この処理水溶液をオートクレーブ内に移

4

し、上記チタン基板を処理水溶液に浸漬して所定の温度（例えば $150^\circ\text{C}$ ）まで昇温した後、60分間その温度に保持して水熱合成反応を行わせることにより、チタン基板表面に $\text{SrTiO}_3$ の多結晶薄膜を形成した。それから、チタン基板を蒸留水中で十分に超音波洗浄した後、 $120^\circ\text{C}$ で60分間乾燥した。

【0018】このようにして得られた $\text{SrTiO}_3$ 薄膜の表面を走査型電子顕微鏡により観察するとともに、X線回折装置を用いてその結晶性を調べた。図1は、 $\text{SrTiO}_3$ 薄膜の結晶構造を示す定常型電子顕微鏡による顕微鏡写真であり、図2は、X線回折パターンを示す図である。

【0019】図1及び図2より、均一な径の粒子からなる結晶性の高い $\text{SrTiO}_3$ 薄膜が形成されていることがわかる。また、この $\text{SrTiO}_3$ 薄膜の抵抗率は、約 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0020】この実施例においては、 $\text{Sr}^{2+}$ イオン源として $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を用い、pH調整用のアルカリとして $\text{NaOH}$ を用いた場合について説明しているが、 $\text{Sr}^{2+}$ イオン源及びpH調整用アルカリは、これに限られるものではなく、その目的を達成することができる他の物質、例えば、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、酢酸ストロンチウム（いずれも $\text{Sr}^{2+}$ イオン源）と $\text{KOH}$ 、 $\text{LiOH}$ （いずれもアルカリ）を用いることができる。

【0021】なお、水熱処理の際、水溶液中に別に電極（例えば、白金電極）を設け、該白金電極とチタン基板にオートクレーブ外から電力を供給できるようにして、それらの間に30V以下の定電圧条件もしくは100mA以下の定電流条件で通電（以下、電解処理という）しながら $\text{SrTiO}_3$ 薄膜を形成することにより、上記の水熱処理のみによる場合よりも短時間で所望の粒子径及び結晶度の $\text{SrTiO}_3$ 薄膜を得ることができ、

【0022】それから、このチタン基板上に形成した $\text{SrTiO}_3$ 薄膜上に、電極として種々の材料からなる金属膜を形成した。この金属膜（電極）の形成方法は特に制約はなく、通常の蒸着法や高周波パッキングなどの薄膜形成方法を用いることができる。なお、以下に示す各実施例（具体例）の素子（薄膜バリスタ）においては、所定のマスクを用いて必要なパターンの金属膜（電極）を形成するとともに、素子の直流電圧-電流特性（V-I特性）を測定し、式

$$I = (V/C)^a \quad (C: \text{定数})$$

で表される非線形係数（a）を見積もった。

【0023】以下、具体的な実施例を図に基づいて説明する。

【0024】【実施例1】図3に示すように、この実施例の薄膜バリスタ（素子）は、チタン基板10の一方の面に上述の方法（水熱処理による方法及び水熱処理と同時に電解処理を施す方法）により形成した $\text{SrTiO}_3$ 薄膜2上に、aもしくはA1からなる電極（金属膜）3

(4)

特開平5-299209

5

を蒸着することにより形成されており、チタン基板1と金属膜3が電極を構成している。図4に、この薄膜バリスタのV-I特性を示す。なお、図4において、正の電圧は、蒸着により形成した金属膜(電極)3を正極にとることを意味する。

【0025】この薄膜バリスタにおいては、金属膜(電極)3→SrTiO<sub>3</sub>薄膜2→チタン基板(電極)1の経路、またはその逆経路で電流が流れるため、チタン基板(電極)1及び金属膜(電極)3とSrTiO<sub>3</sub>薄膜2の接触面に起因するショットキー障壁の影響が現れ、V-I特性としては、いわゆる非対称型の特性が得られる。

【0026】なお、正方向に電流が流れるときの立上がり電圧は、金属膜がAg(Ag電極)のときに約2.0Vであり、金属膜がAl(Al電極)のときに約2.5Vであった。

【0027】また、そのときのa値は、Ag電極のときに約23であり、Al電極のときに約17であった。Ag電極の方が大きいa値を示すのは、その仕事関数が高いため、金属膜(電極)3とSrTiO<sub>3</sub>薄膜2の接触面に形成されたショットキー障壁が大きいことによる。

【0028】一方、逆方向に電流が流れるときの立上がり電圧は、Ag電極、Al電極とも約2.5Vであり、そのときのa値は約25であった。

【0029】【実施例2】図5に示すように、この実施例の薄膜バリスタ(素子)においては、チタン基板4の両面に形成されたSrTiO<sub>3</sub>薄膜5、6上に、Agを蒸着することによりAg電極(金属膜)7、8が形成されている。図6に、この薄膜バリスタのV-I特性を示す。なお、この薄膜バリスタにおいては、対向するAg電極7、8のどちらを正極としてもよい。

【0030】この薄膜バリスタにおいては、Ag電極7→SrTiO<sub>3</sub>薄膜5→チタン基板4→SrTiO<sub>3</sub>薄膜6→Ag電極8の経路で電流が流れるため、V-I特性としては、いわゆる対称型の特性が得られる。なお、このときの立上がり電圧は約5.0Vであり、a値は約27であった。

【0031】【実施例3】図7に示すように、この実施例の薄膜バリスタ(素子)においては、チタン基板9の一方の面に形成されたSrTiO<sub>3</sub>薄膜10上にAgを蒸着することにより、Ag電極(金属膜)11、12が並列するように形成されている。図8に、この薄膜バリスタのV-I特性を示す。なお、この薄膜バリスタにおいても、並設されたAg電極11、12のどちらを正極としてもよい。

【0032】また、この薄膜バリスタの電流経路は上記実施例2と同じであり、Ag電極11→SrTiO<sub>3</sub>薄膜10→チタン基板9→SrTiO<sub>3</sub>薄膜10→Ag電極12の経路で電流が流れるため、V-I特性としては、いわゆる対称型の特性が得られる。なお、このとき

6

の立上がり電圧は約5.0V、a値は約21であり、実施例2と同程度である。

【0033】【実施例4】この実施例は、実施例3の薄膜バリスタと同等の薄膜バリスタを効率的に製造する方法を示すものである。すなわち、この実施例の薄膜バリスタの製造方法においては、まず、図9に示すように、ユニット用の大きなチタン基板13の一方の面にSrTiO<sub>3</sub>薄膜14を形成した後、SrTiO<sub>3</sub>薄膜14の表面全体にAgを蒸着してAg膜(金属膜)15を形成する。次に、図10に示すように、ダイシングソーなどを用いてAg膜(Ag電極)15に、チタン基板13にまで達する深さの溝16を形成する。それから、図11に示すように、チタン基板13を切断して個々の薄膜バリスタ(チップ素子)17を切り出す。

【0034】なお、上記実施例では、水熱処理の方法によりSrTiO<sub>3</sub>薄膜を形成した薄膜バリスタと、水熱処理と同時に電解処理を行ってSrTiO<sub>3</sub>薄膜を形成した薄膜バリスタとを製造したが、いずれの場合にも同等の特性を有する薄膜バリスタを得ることができた。

【0035】また、上記実施例では、金属膜(電極)を構成する材料としてAg及びAlを用いた場合について説明したが、金属膜(電極)用の材料は、これに限られるものではなく、公知の種々の電極材料を用いることが可能である。

【0036】

【発明の効果】上述のように、本願発明の薄膜バリスタの製造方法は、チタン基板を0.1mol/l以上のストロンチウムイオンを含む処理水溶液に浸漬して水熱処理することによりチタン基板の表面にチタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)薄膜を形成するとともに、チタン酸ストロンチウム薄膜上に電極として金属膜を形成するように構成しているので、低温の水熱処理によりSrTiO<sub>3</sub>薄膜を形成し、その上に金属膜を形成するだけで、特に高温の水熱処理を必要とすることなく所望の特性を有する薄膜バリスタを製造することができる。

【0037】また、本願発明によれば、サージ電流の経路と電極材料を選択することによりV-I特性の対称性や非線形係数を調整することができるため、低電圧回路などの種々の回路に合致したバリスタ特性を実現することができる。

【0038】さらに、バルクからフォイルまでの種々の形状のチタン金属表面に、径の集中度の高い粒子からなる均一なSrTiO<sub>3</sub>薄膜を形成することができるため、種々の形状や大きさのチップバリスタを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の一実施例にかかる薄膜バリスタの製造方法によりチタン基板上に形成したSrTiO<sub>3</sub>薄膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】本願発明の一実施例にかかる薄膜バリスタの製

(5)

特開平5-299209

7

8

造方法によりチタン基板上に形成したSrTiO<sub>3</sub>薄膜のX線回折パターンを示す図である。

【図3】実施例1の薄膜バリスタを示す断面図である。

【図4】実施例1の薄膜バリスタのV-I特性を示す線図である。

【図5】実施例2の薄膜バリスタを示す断面図である。

【図6】実施例2の薄膜バリスタのV-I特性を示す線図である。

【図7】実施例3の薄膜バリスタを示す斜視図である。

【図8】実施例3の薄膜バリスタのV-I特性を示す線図である。

【図9】本願発明の薄膜バリスタの製造方法を示す斜視図である。

【図10】本願発明の薄膜バリスタの製造方法を示す斜視図である。

【図11】本願発明の薄膜バリスタの製造方法を示す斜視図である。

【符号の説明】

1, 4, 9, 13

チタン基板

2, 5, 6, 10, 14

SrTiO<sub>3</sub>薄膜

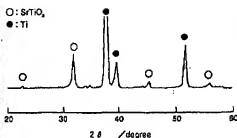
3, 7, 8, 11, 12, 15

金網膜 (電極)

【図1】



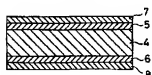
○: SrTiO<sub>3</sub>  
●: Ti



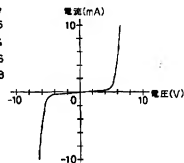
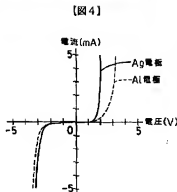
【図3】



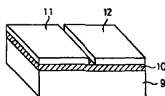
【図5】



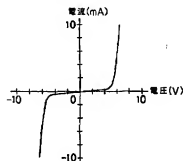
【図6】



【図7】



【図8】



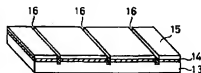
(6)

特開平5-299209

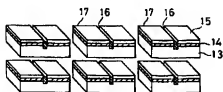
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 浜地 幸生  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72)発明者 坂部 行雄  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72)発明者 吉村 昌弘  
神奈川県横浜市寺尾中一丁目6番12